

Rec'd PCT/PTC 08 DEC 2004 #2

PCT/JP 03/02543

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

05.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 6月11日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-169821

[ST.10/C]:

[JP2002-169821]

出 願 人

Applicant(s):

キヤノン株式会社

REC'D 05 MAY 2003

WIPO

PCT

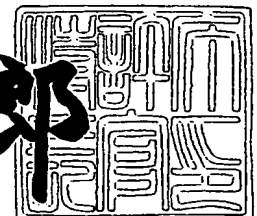
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 4月15日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3027292

【書類名】 特許願

【整理番号】 4728022

【提出日】 平成14年 6月11日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C09D 11/00

【発明の名称】 インク組成物、その製造方法、それを用いた画像形成方法および画像形成装置

【請求項の数】 9

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

 【氏名】 佐藤 公一

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

 【氏名】 中澤 郁郎

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

 【氏名】 須田 栄

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

 【氏名】 池上 正幸

【特許出願人】

 【識別番号】 000001007

 【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

 【代表者】 御手洗 富士夫

【代理人】

【識別番号】 100069017

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 徳廣

【電話番号】 03-3918-6686

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015417

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703886

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インク組成物、その製造方法、それを用いた画像形成方法および画像形成装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 固体色材がブロックポリマーに実質的に内包されている粒子と溶媒を含有することを特徴とするインク組成物。

【請求項 2】 前記固体色材粒子が、ブロックポリマーが形成するミセルに内包されている請求項 1 記載のインク組成物。

【請求項 3】 前記固体色材の 9 0 重量%以上がブロックポリマーに内包されている請求項 1 または 2 記載のインク組成物。

【請求項 4】 前記粒子の平均粒子径が 2 0 0 n m 以下である請求項 1 乃至 4 のいずれかの項に記載のインク組成物。

【請求項 5】 請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のインク組成物からなるインクジェット用インク組成物。

【請求項 6】 溶液状態の色材とブロックポリマーが共に溶解している状態から、該色材とブロックポリマーを不溶化して粒子を形成する工程を有することを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載のインク組成物の製造方法。

【請求項 7】 ブロックポリマーがミセルを形成している溶媒分散液に溶液状態の色材を添加分散することにより粒子を形成する工程を有することを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載のインク組成物の製造方法。

【請求項 8】 インクジェット法によりインクを被記録媒体上に付与して記録を行う画像形成方法において、前記インクが請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載のインク組成物であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 9】 請求項 8 に記載の画像形成方法に用いる画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、各種機能材料として使用することができるポリマーを含むインク組成物、その製造方法、それを用いた画像形成方法および画像形成装置に関する。

特に本発明は、インク組成物が水性分散材料からなる、好ましくはプリンターやディスプレイ等に利用されうる画像形成材料のインク組成物として有用であり、該インク組成物を用いた画像形成方法および画像形成装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

粒状固体を含有する水性分散材料には、従来から機能性材料として、除草剤、殺虫剤等の農薬、抗がん剤、抗アレルギー剤、消炎剤等の医薬、または粒状固体として着色剤を有するインク、トナー等の色材が良く知られている。近年、デジタル印刷技術は非常な勢いで進歩している。このデジタル印刷技術は、電子写真技術、インクジェット技術と言われるものがその代表例であるが、近年オフィス、家庭等における画像形成技術としてその存在感をますます高めてきている。

【0003】

インクジェット技術はその中でも直接記録方法として、コンパクト、低消費電力という大きな特徴がある。また、ノズルの微細化等により急速に高画質化が進んでいる。インクジェット技術の一例は、インクタンクから供給されたインクをノズル中のヒーターで加熱することで蒸発発泡させ、インクを吐出させて記録媒体に画像を形成させるという方法である。他の例はピエゾ素子を振動させることでノズルからインクを吐出させる方法である。

【0004】

これらのインクジェット方法に使用されるインクは通常染料水溶液が用いられるため、色の重ね合わせ時ににじみが生じたり、記録媒体上の記録箇所紙の繊維方向にフェザリングと言われる現象が現れたりする場合があった。これらを改善する目的で顔料分散インクを使用することが検討されている。例えば、親水性成分および疎水性成分を各1成分以上有するイオン性ブロックポリマーによって顔料を分散させる方法が提案されている（例えば米国特許第5,085,698号）が、粒子間の相互作用による凝集を抑制し、溶媒中で安定して長時間に分散させたり、色味や発色性、定着性といった点において更なる改善が望まれている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、この様な従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、本発明は、固体色材とブロックポリマー、溶媒を含有する、色材の分散性が良好なインク組成物およびその製造方法を提供することを目的とするものである。

【0006】

また、本発明は、定着性が良く、さらには印刷画像の色味、発色性のよいインクジェット用のインク組成物およびその製造方法を提供することを目的とするものである。

【0007】

また、本発明は、上記のインク組成物を用いた画像形成方法およびそれに使用する画像形成装置を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明の本発明の第1の発明は、固体色材がブロックポリマーに実質的に内包されている粒子と溶媒を含有することを特徴とするインク組成物である。

【0009】

前記インク組成物は分散インク組成物であるのが好ましい。

前記固体色材粒子が、ブロックポリマーが形成するミセルに内包されているのが好ましい。

前記固体色材は、全体の好ましくは90重量%以上、もっと好ましくは95重量%以上、さらには98重量%以上がブロックポリマーに内包されているのが好ましい。

前記粒子の平均粒子径が200nm以下であるのが好ましい。

また、本発明のインク組成物は、インクジェット用インク組成物であるのが好ましい。

【0010】

本発明の第2の発明は、溶液状態の色材とブロックポリマーが共に溶解している状態から、該色材とブロックポリマーを不溶化して粒子を形成する工程を有す

ることを特徴とする上記のインク組成物の製造方法である。

【 0 0 1 1 】

また、本発明は、ブロックポリマーがミセルを形成している溶媒分散液に溶液状態の色材を添加分散することにより粒子を形成する工程を有することを特徴とする上記のインク組成物の製造方法である。

【 0 0 1 2 】

本発明の第 3 の発明は、インクジェット法によりインクを被記録媒体上に付与して記録を行う画像形成方法において、前記インクが上記のインク組成物であることを特徴とする画像形成方法である。

本発明の第 4 の発明は、上記の画像形成方法に用いる画像形成装置である。

【 0 0 1 3 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の第 1 の発明は、固体色材がブロックポリマーに実質的に内包されている粒子と溶媒を含有することを特徴とする分散インク組成物である。本発明には固体色材が特徴的に用いられる。

【 0 0 1 4 】

なお、内包とは、ブロックポリマーの内部に包まれている状態をいう。例えば、水中ではブロックポリマーが形成するミセルの疎水コア部分に色材が存在する状態が挙げられる。

【 0 0 1 5 】

固体色材とは、結晶状態、ガラス化した状態の色材のことを言い、たとえば顔料や染料の固化物、結晶化物、ガラス化色材等が挙げられる。以下にその例を挙げる。

【 0 0 1 6 】

顔料は、有機顔料および無機顔料のいずれでもよく、インクに用いられる顔料は、好ましく黒色顔料と、シアン、マゼンタ、イエロー、レッド、グリーン、ブルーの原色顔料を用いることが出来る。なお、上記に記した以外の色顔料や、無色または淡色の顔料、金属光沢顔料等を使用してもよい。また、本発明のために

、新規に合成した顔料を用いてもよい。

【0017】

以下に、黒、シアン、マゼンタ、イエローにおいて、市販されている顔料を例示する。

黒色の顔料としては、Raven1060、Raven1080、Raven1170、Raven1200、Raven1250、Raven1255、Raven1500、Raven2000、Raven3500、Raven5250、Raven5750、Raven7000、Raven5000 ULTRA II、Raven1190 ULTRA II（以上、コロンビアン・カーボン社製）、Black Pearls L、MOGUL-L、Regal400R、Regal660R、Regal330R、Monarch 800、Monarch 880、Monarch 900、Monarch 1000、Monarch 1300、Monarch 1400（以上、キャボット社製）、Color Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW200、Color Black 18、Color Black S160、Color Black S170、Special Black 4、Special Black 4A、Special Black 6、Printex35、PrintexU、Printex140U、PrintexV、Printex140V（以上デグッサ社製）、No. 25、No. 33、No. 40、No. 47、No. 52、No. 900、No. 2300、MCF-88、MA600、MA7、MA8、MA100（以上三菱化学社製）等を挙げるができるが、これらに限定されない。

【0018】

シアン色の顔料としては、C. I. Pigment Blue-1、C. I. Pigment Blue-2、C. I. Pigment Blue-3、C. I. Pigment Blue-15、C. I. Pigment Blue-15:2、C. I. Pigment Blue-15:3、C. I. Pigment Blue-15:4、C. I. Pigment Blue-16、C. I. Pigment Blue-22、C. I. Pigment Blue-60等

が挙げられるが、これらに限定されない。

【0019】

マゼンタ色の顔料としては、C. I. Pigment Red-5、C. I. Pigment Red-7、C. I. Pigment Red-12、C. I. Pigment Red-48、C. I. Pigment Red-48:1、C. I. Pigment Red-57、C. I. Pigment Red-112、C. I. Pigment Red-122、C. I. Pigment Red-123、C. I. Pigment Red-146、C. I. Pigment Red-168、C. I. Pigment Red-184、C. I. Pigment Red-202、C. I. Pigment Red-207等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0020】

黄色の顔料としては、C. I. Pigment Yellow-12、C. I. Pigment Yellow-13、C. I. Pigment Yellow-14、C. I. Pigment Yellow-16、C. I. Pigment Yellow-17、C. I. Pigment Yellow-74、C. I. Pigment Yellow-83、C. I. Pigment Yellow-93、C. I. Pigment Yellow-95、C. I. Pigment Yellow-97、C. I. Pigment Yellow-98、C. I. Pigment Yellow-114、C. I. Pigment Yellow-128、C. I. Pigment Yellow-129、C. I. Pigment Yellow-151、C. I. Pigment Yellow-154等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0021】

本発明のインク組成物に用いられる顔料は、インク組成物の重量に対して、0.1～50重量%が好ましい。顔料の量が、0.1重量%未満となると、十分な画像濃度が得られなくなり、50重量%を超えると画像の定着性が悪化する場合がある。さらに好ましい範囲としては0.5wt%から30wt%の範囲である。

【0022】

また、本発明のインク組成物で使用する染料は、公知のものでも新規のものでもよく、例えば以下に述べるような直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料、食品用色素の水溶性染料、脂溶性（油溶性）染料又は、分散染料などの不溶性色素を用いることができるが、固体化した状態で使用される。この点では好ましくは、例えば、油溶性染料が使用される。例としては、C. I. ソルベントブルー、-33, -38, -42, -45, -53, -65, -67, -70, -104, -114, -115, -135;

C. I. ソルベントレッド、-25, -31, -86, -92, -97, -118, -132, -160, -186, -187, -219;

C. I. ソルベントイエロー、-1, -49, -62, -74, -79, -82, -83, -89, -90, -120, -121, -151, -153, -154等が挙げられる。

【0023】

水溶性染料も使用することが出来、例としては、C. I. ダイレクトブラック、-17, -19, -22, -32, -38, -51, -62, -71, -108, -146, -154;

C. I. ダイレクトイエロー、-12, -24, -26, -44, -86, -87, -98, -100, -130, -142;

C. I. ダイレクトレッド、-1, -4, -13, -17, -23, -28, -31, -62, -79, -81, -83, -89, -227, -240, -242, -243;

C. I. ダイレクトブルー、-6, -22, -25, -71, -78, -86, -90, -106, -199;

C. I. ダイレクトオレンジ、-34, -39, -44, -46, -60;

C. I. ダイレクトバイオレット、-47, -48;

C. I. ダイレクトブラウン、-109;

C. I. ダイレクトグリーン、-59等の直接染料、

C. I. アシッドブラック、-2, -7, -24, -26, -31, -52,

-63, -112, -118, -168, -172, -208;

C. I. アシッドイエロー, -11, -17, -23, -25, -29, -42, -49, -61, -71;

C. I. アシッドレッド, -1, -6, -8, -32, -37, -51, -52, -80, -85, -87, -92, -94, -115, -180, -254, -256, -289, -315, -317;

C. I. アシッドブルー, -9, -22, -40, -59, -93, -102, -104, -113, -117, -120, -167, -229, -234, -254;

C. I. アシッドオレンジ, -7, -19;

C. I. アシッドバイオレット, -49等の酸性染料、

C. I. リアクティブブラック, -1, -5, -8, -13, -14, -23, -31, -34, -39;

C. I. リアクティブイエロー, -2, -3, -13, -15, -17, -18, -23, -24, -37, -42, -57, -58, -64, -75, -76, -77, -79, -81, -84, -85, -87, -88, -91, -92, -93, -95, -102, -111, -115, -116, -130, -131, -132, -133, -135, -137, -139, -140, -142, -143, -144, -145, -146, -147, -148, -151, -162, -163;

C. I. リアクティブレッド, -3, -13, -16, -21, -22, -23, -24, -29, -31, -33, -35, -45, -49, -55, -63, -85, -106, -109, -111, -112, -113, -114, -118, -126, -128, -130, -131, -141, -151, -170, -171, -174, -176, -177, -183, -184, -186, -187, -188, -190, -193, -194, -195, -196, -200, -201, -202, -204, -206, -218, -221;

C. I. リアクティブブルー, -2, -3, -5, -8, -10, -13, -

14, -15, -18, -19, -21, -25, -27, -28, -38, -39, -40, -41, -49, -52, -63, -71, -72, -74, -75, -77, -78, -79, -89, -100, -101, -104, -105, -119, -122, -147, -158, -160, -162, -166, -169, -170, -171, -172, -173, -174, -176, -179, -184, -190, -191, -194, -195, -198, -204, -211, -216, -217;

C. I. リアクティブオレンジ, -5, -7, -11, -12, -13, -15, -16, -35, -45, -46, -56, -62, -70, -72, -74, -82, -84, -87, -91, -92, -93, -95, -97, -99;

C. I. リアクティブバイオレット, -1, -4, -5, -6, -22, -24, -33, -36, -38;

C. I. リアクティブグリーン, -5, -8, -12, -15, -19, -23;

C. I. リアクティブブラウン, -2, -7, -8, -9, -11, -16, -17, -18, -21, -24, -26, -31, -32, -33等の反応染料;

C. I. ベーシックブラック, -2;

C. I. ベーシックレッド, -1, -2, -9, -12, -13, -14, -27;

C. I. ベーシックブルー, -1, -3, -5, -7, -9, -24, -25, -26, -28, -29;

C. I. ベーシックバイオレット, -7, -14, -27;

C. I. フードブラック, -1, -2等が挙げられる。

【0024】

なお、これら上記の色材の例は、本発明のインク組成物に対して特に好ましいものであるが、本発明のインク組成物に使用する色材は上記色材に特に限定されるものではない。

【0025】

本発明のインク組成物に用いられる染料固化物、結晶化物は、インク組成物の重量に対して、0.1～50重量%が好ましい。染料の量が、0.1重量%未満となると、十分な画像濃度を得られなくなり、50重量%を超えると画像の定着性が悪化する場合がある。さらに好ましい範囲としては0.5重量%から30重量%の範囲である。

本発明では、顔料および染料を併用して用いてもよい。

【0026】

ガラス化色材としては、高いガラス転移温度を持つ色材含有高分子、色材高分子コンプレックス等が挙げられる。これらのインク組成物に対する含有量も好ましい範囲は前記した顔料や染料と同等である。

【0027】

次に、本発明にさらに特徴的に用いられる成分であるブロックポリマーについて説明する。

本発明に用いることができるブロックポリマーとして、具体的な例をあげると、アクリル、メタクリル系ブロックポリマー、ポリスチレンと他の付加重合系または縮合重合系のブロックポリマー、ポリオキシエチレン、ポリオキシアルキレンのブロックを有するブロックポリマー等、従来から知られているブロックポリマーを用いることもできる。本発明では、ポリビニルエーテル構造を含むブロックポリマーが好ましく用いられる。また、本発明では、ブロックポリマーがポリビニルエーテル構造を含むグラフトポリマーであってもよいし、ブロックポリマーのあるセグメントが共重合セグメントであってもよく、その共重合の形態は限定されず、例えばランダムセグメントであってもグラジエーションセグメントであってもよい。

【0028】

本発明に好ましく用いられるポリビニルエーテル構造を含むブロックポリマーについて説明する。ポリビニルエーテル構造を含むポリマーの合成法は多数報告されているが（例えば特開平11-080221号公報）、青島らによるカチオンリビング重合による方法（特開平11-322942号公報、特開平11-3

22866号公報)が代表的である。カチオンリビング重合でポリマー合成を行うことにより、ホモポリマーや2成分以上のモノマーからなる共重合体、さらにはブロックポリマー、グラフトポリマー、グラジュエーションポリマー等の様々なポリマーを、長さ(分子量)を正確に揃えて合成することができる。また、ポリビニルエーテルは、その側鎖に様々な官能基を導入することができる。カチオン重合法は、他にHI/I₂系、HCl/SnCl₄系等で行うこともできる。

【0029】

また、ポリビニルエーテル構造を含むブロックポリマーの構造は、ビニルエーテルと他のポリマーからなる共重合体であってもよい。

【0030】

本発明において、ブロックポリマーはAB、ABA、ABD等のブロック形態がより好ましい。A、B、Dはそれぞれ異なるブロックセグメントを示す。

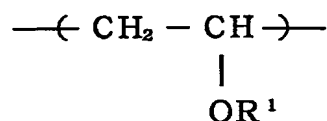
【0031】

前述したポリビニルエーテル構造を含むブロックポリマーは、より具体的には、ポリビニルエーテル構造の繰り返し単位構造が、以下の一般式(1)で表される単位構造が好ましい。

【0032】

【化1】

一般式(1)



【0033】

[ただし、R¹は炭素数1から18までの直鎖、分岐または環状のアルキル基、または-(CH(R²)-CH(R³)-O)_L-R⁴もしくは-(CH₂)_m-(O)_n-R⁴から選ばれる。

L、mはそれぞれ独立に1から12の整数から選ばれ、nは0または1である。またR²、R³はそれぞれ独立に水素原子もしくはCH₃である。R⁴は水素

原子、炭素数 1 から 6 までの直鎖、分岐または環状のアルキル基、Ph、Pyr、Ph-Ph、Ph-Pyr、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CHO}$ 、 $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{COOR}^5$ からなり、 R^4 が水素原子以外である場合、炭素原子上の水素原子は、炭素数 1 から 4 の直鎖または分岐のアルキル基または F、Cl、Br と、また芳香環中の炭素原子は窒素原子とそれぞれ置換することができる。 R^5 は水素原子または炭素数 1 から 5 のアルキル基である。]

【0034】

本発明で、 $-\text{Ph}$ はフェニル基、 $-\text{Pyr}$ はピリジル基、 $-\text{Ph}-\text{Ph}$ はビフェニル基、および $-\text{Ph}-\text{Pyr}$ はピリジルフェニル基を表す。ピリジル基、ビフェニル基およびピリジルフェニル基については、可能な位置異性体のいずれのものであってもよい。

【0035】

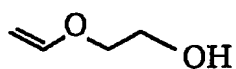
本発明では好ましく両親媒性のブロックポリマーが使用される。例えば、上記一般式 (1) の繰り返し単位構造から、疎水性のブロックセグメントと親水性のブロックセグメントを選択、合成することにより得ることができる。

【0036】

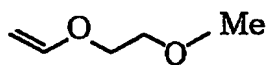
次に、ブロックポリマーのポリビニルエーテル構造の繰り返し単位構造として、ビニルエーテルモノマーの構造の例をあげるが、本発明に用いられるポリビニルエーテル構造は、これらに限定されない。

【0037】

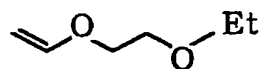
【化 2】



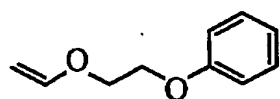
(I-a)



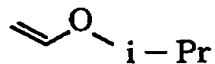
(I-b)



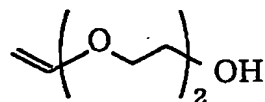
(I-c)



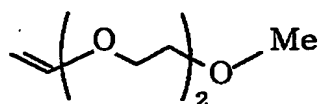
(I-d)



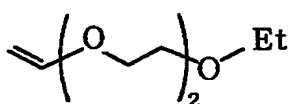
(I-e)



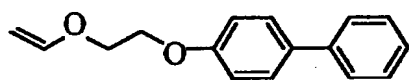
(I-f)



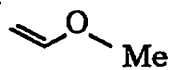
(I-g)



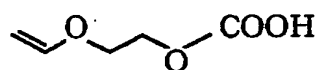
(I-h)



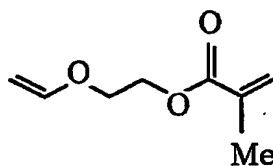
(I-i)



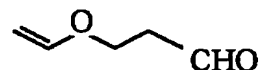
(I-j)



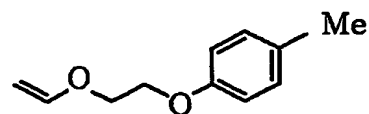
(I-k)



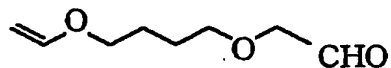
(I-l)



(I-m)



(I-n)



(I-o)

【0038】

なお、式中、Me はメチル基、Et はエチル基、i-Pr はイソプロピル基を

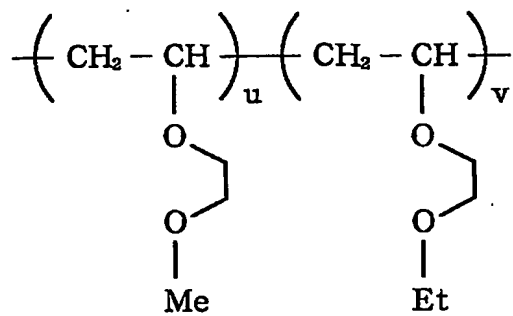
表す。

【 0 0 3 9 】

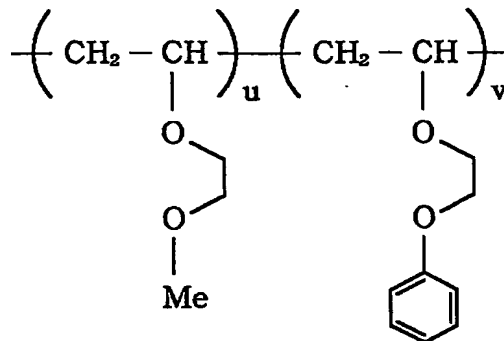
以下に、これらのビニルエーテルモノマーからなる、ポリビニルエーテルの構造を例示するが、本発明に用いられるポリマーは、これらに限定されない。

【 0 0 4 0 】

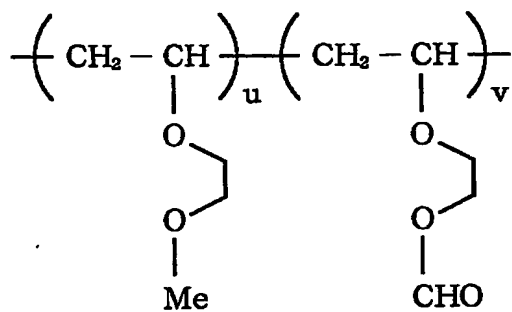
【化 3】



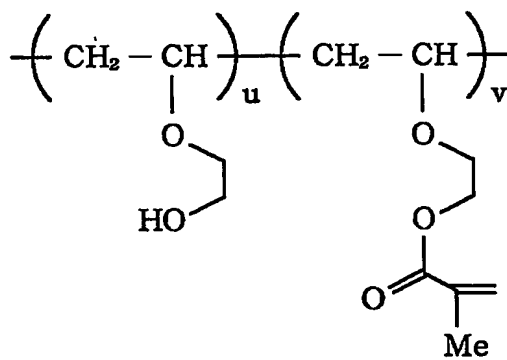
(II - a)



(II - b)



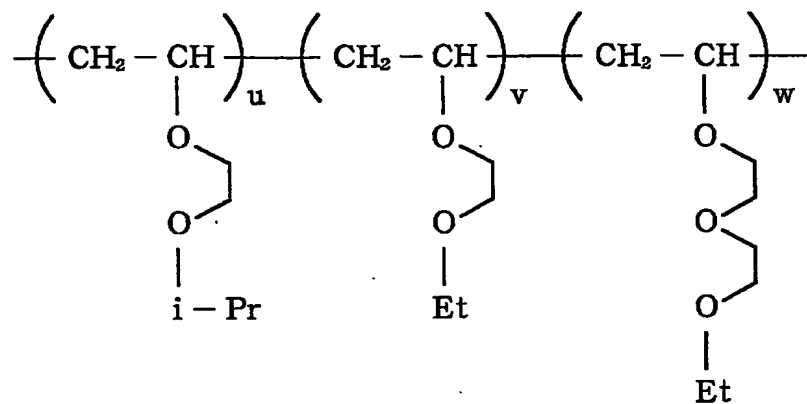
(II - c)



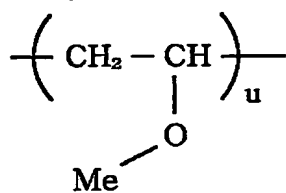
(II - d)

【 0 0 4 1 】

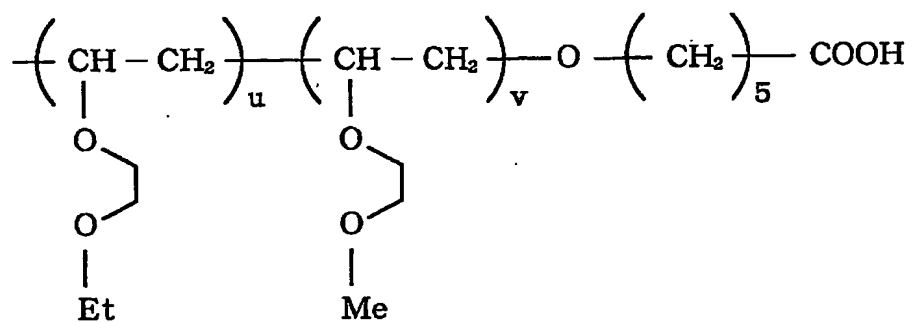
【化 4】



(II - e)



(II - f)



(II - g)

【0042】

以上のポリビニルエーテルにおいて、繰り返し単位数におけるu、v、wがそれぞれ独立に1以上10、000以下であることが好ましく、またその合計(u+v+w)が10以上20、000以下であることがより好ましい。

【0043】

本発明で用いられるブロックポリマーの分子量分布 $=M_w$ (重量平均分子量) / M_n (数平均分子量) は2.0以下であり、好ましくは1.6以下であり、更に好ましくは1.3以下であり、特に好ましくは1.2以下である。本発明で用いられるブロックポリマーの数平均分子量 M_n は1000～30万であるが好ましく、1000未満あるは30万を超えると所定の機能を奏する物質を溶媒中において良好に分散できない場合がある。

【0044】

また、分散安定性向上、包接性向上のためにはブロックポリマーの分子運動性がよりフレキシブルであることが機能性物質の固体色材表面と物理的に絡まり親和しやすい点を有しているため好ましい。さらには後に詳述するように被記録媒体上で被覆層を形成しやすい点でもフレキシブルであることが好ましい。このためにはブロックポリマーの主鎖のガラス転移温度 T_g は、好ましくは20℃以下であり、より好ましくは0℃以下であり、さらに好ましくは-20℃以下である。この点でもポリビニルエーテル構造を有するポリマーは、ガラス転移点が低く、フレキシブルな特性を有するため、好ましく用いられる。

【0045】

本発明のインク組成物中に含有される前記ブロックポリマーの含有量は、0.1～50wt%、好ましくは0.5～20wt%が望ましい。ブロックポリマーの量が0.1wt%未満となると、本発明のインク組成物中に含まれる色材を十分に分散したり、包接したりすることができない場合があり、50wt%を超えると粘性が大きくなりすぎる場合がある。

【0046】

本発明のインク組成物に含まれる溶媒は、特に限定されないが、インクに含まれる成分を溶解、懸濁、分散できる媒体を意味する。本発明では、直鎖、分岐鎖

、環状の各種脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、複素芳香族炭化水素などの有機溶媒、水性溶媒、水などが溶媒として用いられる。特に、本発明のインク組成物では水および水性溶媒を好適に使用することができる。水性溶媒の例としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールエーテル類、N-メチル-2-ピロリドン、置換ピロリドン、トリエタノールアミン等の含窒素溶媒等を挙げることができる。また、インクの用途としては、紙での乾燥を速めることを目的として、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等の一価アルコール類を用いることもできる。本発明のインク組成物における、溶媒、特に上記水または水性溶媒の含有量は、水性分散物の全重量に対して、20～99wt%の範囲で用いるのが好ましい。さらに好ましくは30～95wt%の範囲である。

【0047】

本発明のインク組成物には、上記以外の成分を含有することを妨げない。

本発明のインク組成物においては、固体色材がブロックポリマーに内包されていることを特徴とするインクである。固体色材が該ブロックポリマーに内包されていることにより、色材の分解を抑制することが可能であり、かつその粒子径が小さい場合発色性が改善される。具体的な粒子径としては平均粒子径で200nm以下であれば好ましい。

【0048】

固体色材をブロックポリマーで内包するには、例えばブロックポリマーが形成する水中でのミセルに水に不溶の有機溶媒中に色材を溶解させ、そのうち該有機溶媒を留去することにより行なうことが出来る。そのほかに有機溶剤中にポリマーと色材を共に溶解させた状態から、水系の溶媒中に転相することにより包接状態を形成し、残存する有機溶媒を留去することにより形成することも可能である。さらには例えばブロックポリマーが形成する水中でのミセルに水に不溶の有機

溶媒中に顔料を分散させることによっても行なうことが出来る。そのほかに有機溶剤中にブロックポリマーを溶解し色材を分散させた状態から、水系の溶媒中に転相することにより内包状態を形成することにより形成することも可能である。内包状態を確認するためには、各種電子顕微鏡、X線回折等の機器分析により実施することが可能である。また、ミセル状態の包接の場合、ミセル崩壊条件で色材が溶媒からポリマーと別々に分離することで内包状態を確認することが出来る。以上説明したようにブロックポリマーがミセル状態を形成することが好ましく、そのために本発明に用いられるブロックポリマーは両親媒性であることが好ましい。

【 0 0 4 9 】

粒子中に内包されている固体色材の量は、好ましくは90重量%以上、もっと好ましくは95重量%以上、さらには98重量%以上が好ましい。この量比に関しても各種電子顕微鏡、X線回折等の機器分析、色材の発色濃度分析等により観測することが可能である。

【 0 0 5 0 】

本発明のインク組成物の好ましい一実施形態はインクジェット用インク組成物である。さらに好ましくはオンデマンド型のインクジェットに対応したインクである。オンデマンド型インクジェットの例としては、サーマル方式、ピエゾ方式があるがいずれの場合もインクの粘度は非常に低いものが求められる。典型的には5 c p s以下である。本発明の好ましい実施形態であるインク組成物によれば、両親媒性ブロックポリマーに固体色材を内包して分散しているため、低粘度の分散状態を実現することが可能である。また、ブロックポリマーの分子量分散を小さくすることによっても、粘度の点で好ましい。

【 0 0 5 1 】

また、前記色材内包ブロックポリマー粒子の平均粒子径は好ましくは200 nm以下である。200 nm以下である場合、発色性が向上しかつ可視光による光の散乱も抑制できることから良好な色表現を実現することが可能である。

【 0 0 5 2 】

つぎに本発明の第2の発明は、溶液状態の色材と前記ブロックポリマーが共に

溶解している状態から、双方を不溶化していくことにより前記インク組成物を製造する方法であり、およびブロックポリマーがミセルを形成している溶媒分散液に、前記溶液状態の色材を添加分散することにより前記インクを製造する方法である。前記したような形で固体色材内包ブロックポリマーによるインクを製造することが可能である。

【 0 0 5 3 】

本発明の第 3 の発明は、インクジェット法により、前記インクを用いて画像を形成する方法である。次に、本発明の画像形成方法について説明する。

【 0 0 5 4 】

〔画像形成方法〕

本発明のインクは、各種インクジェット法による画像形成装置に使用でき、この装置を用いた画像形成方法により描画することができる。用いられるインクジェット法は、圧電素子を用いたピエゾインクジェット方式や、熱エネルギーを作用させて発泡し記録を行う熱インクジェット方式のような周知の方法であってもよい。また、コンティニューアス型またはオンデマンド型のいずれの方法を用いてもよい。また、本発明のインク組成物は、中間転写体にインクを印字した後、紙等の最終被記録媒体に転写する記録方式に用いることもできる。

【 0 0 5 5 】

本発明の第 4 の発明は前記画像形成方法による装置である。

〔画像記録装置〕

本発明のインクジェット用インク組成物を用いるインクジェット記録装置は、圧電素子を用いたピエゾインクジェット方式や、熱エネルギーを作用させて発泡し記録を行う熱インクジェット方式等のようなインクジェット記録装置を含む。

【 0 0 5 6 】

図 1 に、インクジェット記録装置の概略的機能図を示す。50 はインクジェット記録装置の中央処理ユニット（CPU）である。CPU 50 を制御するためのプログラムは、プログラムメモリ 66 に記憶されていてもよいし、あるいはいわゆるファームウェアとして EEPROM（不図示）等の記憶手段に記憶されていてもよい。インクジェット記録装置は、記録データ作成手段（不図示、コンピュ

ータなど) から、プログラムメモリ 6 6 に記録データを受容する。記録データは、記録すべき画像あるいは文字の情報そのものでもよいし、それら情報の圧縮されたものでもよいし、または符号化された情報であってもよい。圧縮または符号化された情報を処理する場合には、CPU 5 0 に伸長または展開を行わせて記録すべき画像あるいは文字の情報を得ることができる。Xエンコーダ 6 2 (例えば、X方向または主走査方向に関する) およびYエンコーダ 6 4 (例えば、Y方向または副走査方向に関する) を設けて、被記録媒体に対するヘッドの相対位置をCPU 5 0 に通知することができる。

【0 0 5 7】

CPU 5 0 は、プログラムメモリ 6 6、Xエンコーダ 6 2 およびYエンコーダ 6 4 の情報に基づいて、画像を記録するための信号をXモータ駆動回路 5 2、Yモータ駆動回路 5 4 およびヘッド駆動回路 6 0 に送信する。Xモータ駆動回路 5 2 はX方向駆動モータ 5 6 を、Yモータ駆動回路 5 4 はY方向駆動モータ 5 8 をそれぞれ駆動し、ヘッド 7 0 を被記録媒体に対して相対的に移動させ、記録位置に移動させる。ヘッド駆動回路 6 0 は、ヘッド 7 0 が記録位置に移動した時点で、各種インク組成物 (Y、M、C、K) あるいは刺激となる刺激付与物質の吐出を行わせるための信号をヘッド 7 0 に送信し、記録を行う。ヘッド 7 0 は、単色のインク組成物を吐出するためのものであってもよい。

【0 0 5 8】

【実施例】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

【0 0 5 9】

実施例 1

＜ブロックポリマーの合成＞

2-エトキシエチルビニルエーテル (EOVE)、2-メトキシエチルビニルエーテル (MOVE) と $\text{HO}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ とからなる、片末端カルボン酸ブロックポリマーの合成。

【0 0 6 0】

ポリ [EOVE (2-エトキシエチルビニルエーテル) -b-MOVE (メトキシエチルビニルエーテル)] -O(CH₂)₅COOH (ここで、bはブロックポリマーであることを示す記号である) を、以下の手順により合成した。

【0061】

三方活栓を取り付けたガラス容器内を窒素置換した後、窒素ガス雰囲気下 250℃ に加熱し吸着水を除去した。系を室温に戻した後、EOVE 12 mmol (ミリモル)、酢酸エチル 16 mmol、1-イソブトキシエチルアセテート 0.1 mmol 及びトルエン 11 ml を加え、反応系を冷却した。系内温度が 0℃ に達したところでエチルアルミニウムセスキクロリド (ジエチルアルミニウムクロリドとエチルアルミニウムジクロリドとの等モル混合物) を 0.2 mmol 加え重合を開始した。分子量を時分割に分子ふるいカラムクロマトグラフィー (GPC) を用いてモニタリングし、A成分 (EOVE) の重合の完了を確認した。

【0062】

次いで、B成分 (MOVE) を 12 mmol 添加し、重合を行った。GPCを用いるモニタリングによって、B成分の重合の完了を確認した後、HO(CH₂)₅COOEt を 30 mmol 添加して、重合反応を停止した。反応混合物溶液をジクロロメタンにて希釈し、0.6M塩酸で3回、次いで蒸留水で3回洗浄した。得られた有機相をエバポレーターで濃縮・乾固して、ポリ [EOVE-b-MOVE] -O(CH₂)₅COOEt のブロックポリマーを得た。

【0063】

合成した化合物の同定は、GPCとNMRにより行なった。特に末端に結合している部分の同定にはNMRのDOSY法による測定により、高分子量体のスペクトル中に末端部位の存在することを確認することによって行なった。Mn = 2.1 × 10⁴、Mw/Mn = 1.4であった。Mnは数平均分子量であり、Mwは重量平均分子量である。

【0064】

得られたポリ [EOVE-b-MOVE] -O(CH₂)₅COOEt の末端のエステル部位を加水分解し、NMRにて同定を行ったところ、目的物であるポリ [EOVE-b-MOVE] -O(CH₂)₅COOHが得られた。

【 0 0 6 5 】

得たカルボン酸末端のブロックポリマー 2 6 重量部を p H 1 1 の水酸化ナトリウム水溶液 2 0 0 重量部とともに 0℃ で 3 日間攪拌し、完全にポリマーが溶解したカルボン酸ナトリウム塩ポリマー溶液とした。これから塩化メチレンでこのポリマーを抽出し、乾燥し、溶媒を留去してポリマーを単離した。

【 0 0 6 6 】

このポリマーを 2 5 重量部と脂溶性染料オイルブルー N (アルドリッチ社製) 1 0 重量部を塩化メチレン 8 0 重量部に溶解したのち、これを 8 0 0 重量部の蒸留水に攪拌しながら滴下し、さらにエチレングリコール 2 0 0 重量部を加えた。この状態から 4 0℃ で 3 時間開口状態で放置し、塩化メチレンを完全に留去し、色材の固化を行ない、本発明のインク組成物①を作成した。

【 0 0 6 7 】

このインク組成物①を 0℃ に冷却し、ブロックポリマーの E O V E セグメントを親水化し、ミセルを崩壊させ、ブロックポリマーを水中に溶解させたところ、固体色材が相分離し、水相は完全に脱色した。このことから色材はブロックポリマーミセル中に完全に包接されていたことがわかった。インク組成物①と前記消色した水相の λ_{max} における強度比による濃度比は、後者が前者の 0. 8 % で 9 9 % 以上の色材が内包されていたことがわかった。

【 0 0 6 8 】

実施例 2

実施例 1 で作成したインク組成物をインクジェットプリンタ (B J F 8 0 0、キヤノン社製) のインクタンクに充填し、普通紙に記録を行なった。被記録部の表面層を電子顕微鏡で観察したところ、ブロックポリマーで被覆された層が観測された。

【 0 0 6 9 】

比較例 1

実施例 1 で使用した脂溶性染料を塩化メチレンに溶解した溶液を刷毛で普通紙に塗布した。オゾン 1 0 p p m の環境下に 3 0 時間放置した。O D の変化をポータブル反射濃度計 (サカタインク社製、R D - 1 9) で実施例 2 の被記録媒体と

比較したところ、実施例 2 の 3 倍の減少率であった。

【0070】

【発明の効果】

以上説明した様に、本発明によれば、固体色材とブロックポリマー、溶媒を含有する、色材の分散性が良好なインク組成物を提供することができる。

また、本発明は、定着性が良く、さらには印刷画像の色味、発色性のよいインクジェット用のインク組成物を提供することができる。

【0071】

また、本発明の製造方法によれば、上記の色材の分散性が良好なインク組成物を容易に提供することができる。

また、本発明は、上記のインク組成物を用いた画像形成方法およびそれに使用する画像形成装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の画像記録装置の概略の機構を示す図である。

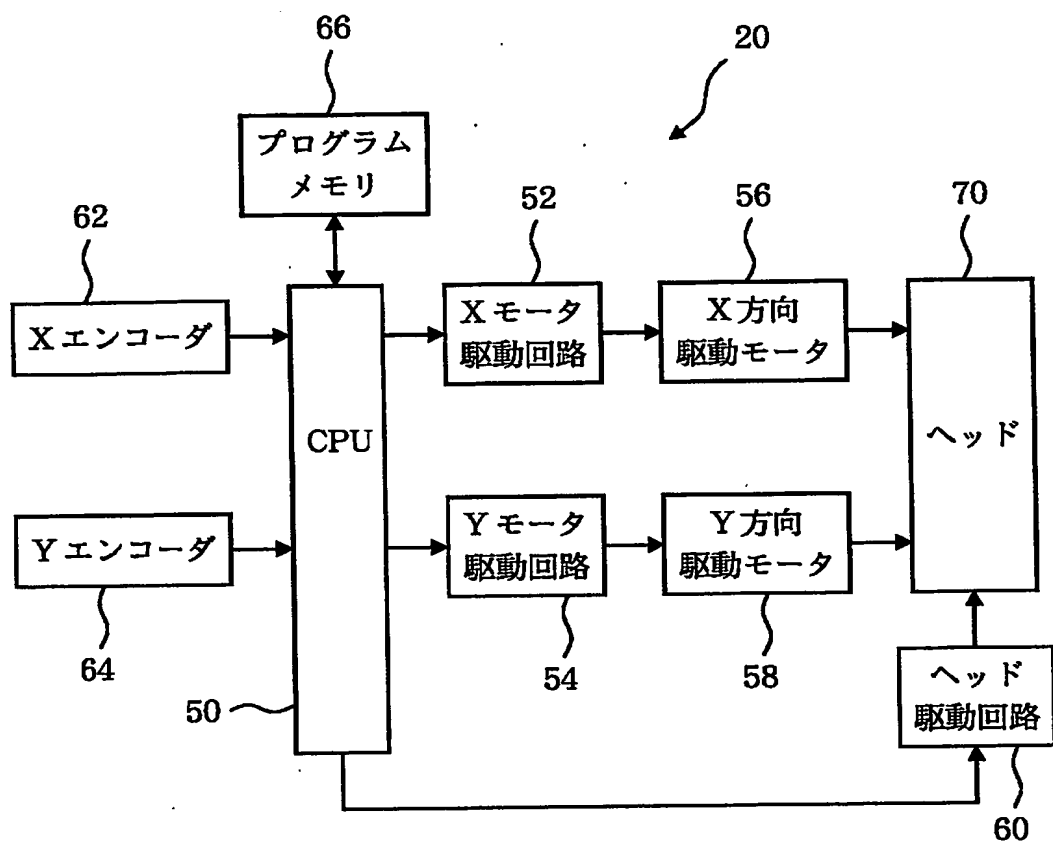
【符号の説明】

- 50 CPU
- 52 Xモータ駆動回路
- 54 Yモータ駆動回路
- 56 X方向駆動モータ
- 58 Y方向駆動モータ
- 60 ヘッド駆動回路
- 62 Xエンコーダ
- 64 Yエンコーダ
- 66 プログラムメモリ
- 70 ヘッド

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 色材の分散性が良好なインク組成物及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 固体色材がブロックポリマーに実質的に内包されている粒子と溶媒を含有するインク組成物。前記固体色材が、ブロックポリマーが形成するミセルに内包され、前記固体色材の90重量%以上がブロックポリマーに内包されているのが好ましい。前記粒子の平均粒子径が200nm以下である。溶液状態の色材とブロックポリマーが共に溶解している状態から、該色材とブロックポリマーを不溶化して粒子を形成するインク組成物の製造方法。上記のインク組成物はインクジェット用インク組成物に好適である。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
氏 名 キヤノン株式会社